

DIE ELEMENTARE ZUSAMMENSETZUNG
DER WEIZENSTÄRKE
UND
DIE EINWIRKUNG VON VERDÜNNTER
ESSIGSÄURE AUF STÄRKEMEHL.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

AN DER

UNIVERSITÄT FREIBURG I. B.

VORGELEGT

VON

LUDWIG SCHULZE.

LEIPZIG,
DRUCK VON METZGER & WITTIG.
1883.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Die elementare Zusammensetzung der Weizenstärke.

Das interessante chemische Verhalten der Stärke, ihre grosse Bedeutung in dem Lebensprocesse der Pflanzen, hat schon frühzeitig die Chemiker veranlasst, dieselbe in den Kreis ihrer Untersuchungen zu ziehen. Nächst den Umwandlungsproducten, welche durch Behandeln der Stärke mit verschiedenen chemischen Reagentien, z. B. verdünnten Mineralsäuren, entstehen, war es besonders die Frage über die chemische Zusammensetzung der Stärke, mit welcher sich die Chemiker lange Zeit hindurch beschäftigten. Die früher allgemein angenommene Formel $C_6H_{10}O_5$ wurde zuerst von Naegeli angezweifelt und von diesem auf Grund verschiedener Elementaranalysen die Formel $C_{36}H_{62}O_{31}$ als diejenige vorgeschlagen, welche den bekannten Erfahrungen am besten entspräche.

Später versuchte Sachsse durch Bestimmung des aus der Stärke mittelst verdünnter Säuren gebildeten Traubenzuckers dieselbe Frage zu entscheiden, und auch er kam zu dem Schlusse, dass die von Naegeli vorgeschlagene Formel $C_{36}H_{62}O_{31}$ sich den Thatsachen am besten anschliesse. Die schwebende Frage wäre hierdurch zum endgültigen Abschluss gebracht, wenn nicht in neuester Zeit durch die schönen und umfassenden Untersuchungen von Soxhlet klar gelegt wäre, dass die bisherigen Methoden der Bestimmung des Traubenzuckers grosse Mängel enthielten, und da Sachsse's Beweisführung lediglich auf der von ihm selbst aufgefundenen Bestimmung des Traubenzuckers mittelst Cyanquecksilbers beruht, so erschien es geboten, nochmals eine sorgfältige Prüfung der vorliegenden Frage vorzunehmen.

Durch in neuester Zeit angestellte Beobachtungen über das spec. Drehungsvermögen des Traubenzuckers, über das spec. Gewicht desselben und endlich über das Verhalten des Traubenzuckers gegen alkalische Kupferlösung durch Soxhlet, Allihn, Tollens, Salomon u. A. sind uns neue Mittel an die Hand gegeben, die bisher noch zweifelhafte Frage über die chemische Zusammensetzung der Stärke ihrer Entscheidung entgegenzuführen.

Da meine Untersuchungen, durch welche ich den sicheren Beweis zu führen glaube, dass der Weizenstärke die ihr bislang zugeschriebene Zusammensetzung $C_6H_{10}O_5$ und nicht die von Naegeli vorgeschlagene $C_{36}H_{62}O_{31}$ zukommt, lediglich auf den Beobachtungen dieser Forscher beruhen, so wird mir im Verlauf dieser Arbeit noch verschiedentlich Gelegenheit geboten sein, auf die Wichtigkeit derselben hinzuweisen. Die Stärke, die zu meinen sämtlichen Versuchen, soweit diese über die Zusammensetzung derselben in Frage kommen, benutzt wurde, war Weizenstärke, welche durch Behandeln mit einer verdünnten Lösung von Natronhydrat, einer einprocentigen Salzsäure und nachherigem Auswaschen mit Wasser bis zum Verschwinden der letzten Spur von Säure gereinigt war. — Die Reinigung der Stärke, speciell der Weizenstärke, welche zu wissenschaftlichen Zwecken verwandt werden soll nach der eben beschriebenen Methode, ist deshalb erforderlich, weil den im Handel vorkommenden Producten mehr oder weniger mineralische Substanzen und fremde Körper organischer Natur beigemengt sind.

Bevor ich zur näheren Beschreibung der von mir ausgeführten Versuche selbst übergehe, sei es mir gestattet, erst noch die Analyse der von mir verwandten Stärke hier anzuführen.

Analyse der Weizenstärke.

Bei einer genauen Analyse der Stärke handelt es sich zunächst um Feststellung der folgenden vier Punkte:

- 1) die Bestimmung des Wassergehaltes,
- 2) die Ermittlung der Asche,

- 3) die Ermittlung des beim Behandeln mit verdünnten Säuren unlöslich bleibenden Rückstandes (Cellulose und stickstoffhaltige Körper),
- 4) die Verwandlung der Stärke in Zucker und die Bestimmung desselben.

Wasserbestimmung.

So einfach diese Bestimmung auch erscheint, so müssen hierbei doch einige Punkte unbedingt berücksichtigt werden. Vor allem genügt das bisher übliche Trocknen der Stärke bei 100 bis 110° C., wie schon Allihn und später Salomon (Reper. d. anal. Chemie 1881 Seite 276) gezeigt haben, nicht, sondern es muss die Temperatur bis auf 120° C. erhöht werden. Ein Uebersteigen dieser Temperatur darf ebenfalls nicht erfolgen, weil dann eine theilweise Zersetzung der Stärke unvermeidlich ist.

Ausserdem ist es rathsam, die so getrocknete Stärke nicht in mit Chlorcalcium, sondern in mit conc. Schwefelsäure gefüllten Exsiccatoren erkalten zu lassen.

Bei Stärkeproben, welche über Chlorcalcium erkalteten, haben Dr. Salomon und ich zu verschiedenen Malen bei einem Stärkequantum von 4 bis 5 Grm. Zunahmen bis zu 5 Cgrm. beobachtet. (Dieser Betrag erscheint zwar an und für sich klein, fällt aber bei Berechnung des Wassergehalts immerhin erheblich ins Gewicht.)

Die Wasserbestimmung der von mir angewandten Stärke wurde unter strenger Befolgung der eben angeführten Beobachtungen ausgeführt. Es folgen jetzt die genauen Zahlenangaben.

Probe I. 5,463 Grm. Stärke wurden abgewogen und in einem mit doppelten Wandungen und Thermoregulator versehenen Luftbade (der zwischen beiden Wandungen befindliche Raum war mit Oel gefüllt) bei Temperaturen von 100° bis 130° getrocknet.

Das Trocknen bei ein und derselben Temperatur wurde selbstverständlich so lange fortgesetzt, als noch eine Gewichtsabnahme erfolgte.

Die so getrockneten 5,463 Grm. Stärke gaben:

bei 100° = 4,392 Grm. Trockensubstanz

„ 110° = 4,385 „ „

„ 120° = 4,366 „ „

„ 130° = 4,347 „ „

Probe II. 6,263 Grm. Stärke wurden unter denselben Bedingungen, wie Probe I getrocknet und hinterliessen:

bei 100° = 5,038 Grm. Trockensubstanz

„ 110° = 5,026 „ „

„ 120° = 5,001 „ „

„ 130° = 4,99 „ „

Probe III. 5,709 Grm. Stärke wurden unter denselben Bedingungen, wie Probe I getrocknet und hinterliessen:

bei 100° = 4,588 Grm. Trockensubstanz

„ 110° = 4,573 „ „

„ 120° = 4,556 „ „

„ 130° = 4,542 „ „

Aus den eben angeführten Zahlenwerthen ergibt sich bei 120° ein Wassergehalt von 20,143⁰/₀.

Der besseren Uebersicht halber werde ich in der nachfolgenden Tabelle den Wassergehalt bei den verschiedenen Temperaturen in Procenten angeben.

Num. des Vers.	bei 100°	Differenz bei 100—110°	bei 110°	Differenz bei 110—120°	bei 120°	Differenz bei 120—130°	bei 130°
I.	19,604	0,129	19,733	0,347	20,08	0,348	20,428
II.	19,559	0,191	19,75	0,400	20,15	0,175	20,325
III.	19,635	0,263	19,898	0,298	20,196	0,245	20,441

Aschenbestimmung.

Die Bestimmung des Aschengehaltes der Stärke geschah in der allgemein üblichen Weise. Die abgewogene, lufttrockene Stärke wurde in der Platinschale über dem Bunsen'schen Brenner erst vollständig verkohlt, darauf wurde in der Muffel durch vorsichtiges Glühen die vollständige Veraschung derselben herbeigeführt.

Aus gleich anzuführenden Zahlwerthen ergibt sich für meine Weizenstärke ein mittlerer Aschengehalt von 0,061⁰/₀.

Probe I. 26,832 Grm. lufttrockener Stärke = 22,335 Grm. wasserfreier hinterliessen 0,014 Grm. Asche gleich 0,062%.

Probe II. 21,846 Grm. lufttrockener Stärke = 18,184 Grm. wasserfreier hinterliessen 0,011 Grm. Asche gleich 0,06%.

Bestimmung des in Säuren unlöslichen Rückstandes.

Zur Bestimmung des in verdünnten Säuren unlöslichen Rückstandes behandelt man eine abgewogene Menge lufttrockener Stärke, deren Wassergehalt man in einer anderen Probe bestimmt, nach der von Sachsse¹⁾ angegebenen Art und Weise mit Salzsäure. Die so erhaltene Lösung wird nun durch ein Soxhlet'sches Asbestfilter²⁾ von dem unlöslichen Rückstande abfiltrirt. Dieser aber wird ausgewaschen, bei 100—110° getrocknet und darauf gewogen. Die erhaltenen Resultate werden auf wasserfreie Substanz bezogen.

Probe I. 3,604 Grm. lufttrockene Stärke = 3 Grm. wasserfreier gaben 0,03 Grm. = 1% Rückstand.

Probe II. 3,604 Grm. lufttrockener Stärke = 3 Grm. wasserfreier gaben 0,036 Grm. = 1,20% Rückstand. Im Mittel demnach 1,1% unlöslicher Rückstand.

Aus den eben angeführten Resultaten ergibt sich, dass die von mir in den weiteren Versuchen angewandte Weizenstärke folgende Zusammensetzung besitzt:

Wasser	20,143
Asche	0,061
Unlös. Rückstand	1,1
Reine Stärke	78,696
	100,000

Hieraus berechnet sich nun die 100 Grm. absolut reiner Stärke entsprechende Menge lufttrockener Stärke zu 127,07 Grm.

Von einer Bestimmung des durch Salzsäure gebildeten Traubenzuckers habe ich bei der Analyse Abstand genommen, weil auf derselben meine erste Versuchsreihe zur Feststellung der Stärkeformel basirt und aus den hierbei erhaltenen Resultaten mit Leichtigkeit die reine Stärke berechnet werden kann.

¹⁾ Chem. Centr. 1877, S. 732.

²⁾ Abbdg. Musprat's techn. Chemie 3. Aufl. Band VI, S. 2118.

Versuche zur Feststellung der Stärkeformel.

Bei den Untersuchungen, welche ich nun angestellt habe, um einen endgültigen Abschluss über die Formel der Weizenstärke¹⁾ zu erzielen, habe ich sowohl das chemische Verhalten der Stärke gegen verdünnte Säuren als auch ihre elementare Zusammensetzung möglichst genau geprüft und die Resultate im Nachfolgenden niedergelegt. Um aber bei der Bestimmung des durch die Behandlung der Stärke mit verdünnten Säuren entstehenden Zuckers nicht von einer einzigen Methode abhängig zu sein, habe ich mich nicht damit begnügt, die Menge desselben durch Feststellung des Reductionswerthes allein zu erfahren, sondern es ist, wie aus den unten angegebenen Daten hervorgeht, sowohl das spec. Gewicht, als auch die optische Wirkung des Traubenzuckers zu Hülfe genommen, und glaube ich, so in jeder Hinsicht sichere Grundlagen zur Lösung der schwebenden Frage erhalten zu haben.

A. Durch Verzuckerung mittelst Salzsäure und Bestimmung des Traubenzuckers nach Allihn's Verfahren.

Fast sämtliche Forscher, welche sich bisher mit der quantitativen Ueberführung der Stärke in Traubenzucker beschäftigten, bedienten sich zur Inversion der Stärke der verdünnten Schwefelsäure. Die Zahlenwerthe, zu welchen dieselben auf diese Weise gelangten, sind nicht nur dem theoretisch verlangten Werthe nicht entsprechend, sondern zeigen auch unter einander noch ziemlich erhebliche Differenzen. So erhielt Brunner durch Verzuckerung von 100 Theilen Kartoffelstärke 107 Theile, de Saussure 110 Theile, Oudemans 108—109 Theile und in neuester Zeit Allihn selbst unter Druck nicht mehr als 107 Theile Traubenzucker, während nach der Theorie aus 100 Theilen Stärke 111,11 Theile Traubenzucker entstehen sollen.

¹⁾ Dr. Salomon, welcher mich zur Ausführung dieser Arbeit veranlasste, hat dieselbe Frage in Betreff der Reiss- und Kartoffelstärke entschieden.

Auf diese und ihre eigenen Beobachtungen gestützt, schlugen Naegeli, Sachsse u. A. vor, die bisher gebräuchliche Formel der Stärke $C_6 H_{10} O_5$ zu verwerfen und dafür die Formel $C_{36} H_{62} O_{31}$ anzunehmen.

Da es nun bei meinen Versuchen ausschliesslich darauf ankam, eine möglichst vollkommene Verzuckerung der Stärke herbeizuführen, diese aber nach den bisherigen Vorschriften mit Schwefelsäure nicht zu erwarten war, so war ich gezwungen, mich nach einem anderen Verfahren umzusehen, und fand ich in der von Sachsse¹⁾ empfohlenen Methode zur Inversion der Stärke ein Mittel, welches mir die erwünschten Resultate lieferte.

Sachsse bedient sich zur Hydratisirung der Stärke der Salzsäure, und zwar verfährt man nach ihm folgendermaassen: 2,5 bis 3 Grm. bei 100° bis 110° getrockneter Stärke (diese Temperatur ist, wie ich schon a. a. O. erwähnt habe, nicht genügend, sondern muss bis auf 120° gesteigert werden) werden in einem Kolben mit 200 Ccm. Wasser und 20 Ccm. Salzsäure vom spec. Gewicht 1,125 drei Stunden am Rückflusskühler im Wasserbade erhitzt. Hierbei erhält man eine fast farblose Flüssigkeit, welche durch geringe Mengen des schon bei der Analyse der Stärke erwähnten Rückstandes getrübt ist, derselbe besteht hauptsächlich aus Zellmembranen. Diese Flüssigkeit wird nun mit Kali- oder Natronhydrat fast vollständig neutralisirt und zu einem gewissen Volumen beispielsweise auf 250 oder 500 Ccm. aufgefüllt und ist so zur Zuckerbestimmung geeignet. Bei der ausserordentlichen Neigung der wasserfreien Stärke, Feuchtigkeit anzuziehen, ist es rathsam, bei sämmtlichen Versuchen, die auf Genauigkeit Anspruch machen wollen, lufttrockene Stärke anzuwenden. Durch eine vor oder neben den Versuchen angestellte Wasserbestimmung kann mit Leichtigkeit die der angewandten Menge lufttrockener entsprechende wasserfreie Stärke ermittelt werden.

Die Bestimmung des erhaltenen Traubenzuckers geschieht am zweckmässigsten nach Allihn's gravimetrischer Methode.

¹⁾ Chem. Centr. 1877, S. 732.

Nach derselben bereitet man die alkalische Kupferflüssigkeit aus alkalischer Seignettesalzlösung (173 Grm. Seignettesalz und 125 Grm. Kalihydrat in Wasser gelöst und zu 500 Ccm. aufgefüllt) und Kupfervitriollösung (34,6 Grm. krystallisirter Kupfervitriol in Wasser gelöst und zu 500 Ccm. aufgefüllt). Beide Flüssigkeiten bewahrt man getrennt auf und mischt dieselben erst kurz vor dem Gebrauche. Zur Ausführung der Bestimmung bringt man 60 Ccm. der alkalischen Kupferlösung (30 Ccm. Seignettesalzlösung und 30 Ccm. Kupfervitriollösung) in ein circa 300 Ccm. fassendes Becherglas verdünnt mit 60 Ccm. Wasser und erhitzt zum Sieden. Zu der siedenden Flüssigkeit setzt man nun 25 Ccm. der zu untersuchenden Zuckerlösung, welche nicht über ein Procent Traubenzucker enthalten darf, erhitzt alsdann nochmals zum Kochen und filtrirt darauf das Kupferoxydul schnell durch ein Soxhlet'sches Asbestfilter ab. (Zur schnelleren Filtration wandte ich eine Wasserstrahlpumpen an.) Das so erhaltene Kupferoxydul wird dann in einem Wasserstoffstrome zu metallischem Kupfer reducirt und aus diesem Gewicht dann der Traubenzuckergehalt berechnet. Zur Vermeidung der ziemlich umständlichen und zeitraubenden Rechnung, sind von Allihn¹⁾ Tabellen aufgestellt, welche es ermöglichen, binnen wenigen Minuten den Traubenzuckergehalt zu bestimmen.

Bei den Versuchen, welche Herr Dr. Salomon und ich über die Verwendbarkeit dieser Methode anstellten, erhielten wir bei Anwendung von reinen Traubenzuckerlösungen, auch wenn dieselben nicht die von Allihn vorgeschriebene Concentration (nämlich 1 %) besaßen, gute Resultate, und erwies sich dadurch die Methode als durchaus zuverlässig. Dasselbe bestätigte sich durch Versuche, welche Herr Dr. Salomon mit Kartoffel- und Reisstärke ausführte. Als ich jedoch diese Erfahrungen auf die Weizenstärke anwandte, stieß ich auf Hindernisse, indem nämlich Zahlen erhalten wurden, welche den berechneten Werth durchschnittlich um 2—3% überstiegen. Die Zahlenwerthe wurden

¹⁾ Journ. f. pract. Chem. N. F. 22, S. 46.

aber dem theoretischen Werthe entsprechend, als ich annähernd einprocentige Lösungen anwandte und somit fast die ganze in Anwendung kommende Kupferlösung reducirte, demnach also eine Nachreduction, wie Allihn diese Erscheinung nennt, nicht eintreten konnte. Ob übrigens in der sogenannten Nachreduction der Grund zu suchen ist, dass ich zu hohe Zahlenwerthe erhielt, oder ob derselbe darin zu suchen ist, dass in der Weizenstärke ein Körper vorhanden oder bei der Inversion derselben entsteht, welcher alkalische Kupferlösung ebenfalls reducirt, will ich dahingestellt sein lassen. Für die letztere Annahme spricht der Grund, dass sowohl bei der Kartoffel- als auch bei der Reiskestärke diese Erscheinung nicht beobachtet wurde. Sachsse hat übrigens seiner Zeit bei der Weizenstärke dieselbe Erscheinung wahrgenommen.

Es ergibt sich hieraus, dass man bei Anwendung der Allihn'schen Methode, wenn man nicht mit ganz reinen Traubenzuckerlösungen operirt, streng darauf zu achten hat, dass dieselben annähernd einen Gehalt von 1% besitzen.

Im Folgenden sind die Versuche mitgetheilt, welche ich über die Verzuckerung der Weizenstärke anstellte und die beweisen sollen, dass der Stärke die ihr bislang zugeschriebene Formel $C_6 H_{10} O_5$ zukommt. Die Versuche sind unter strenger Berücksichtigung der oben angeführten Vorsichtsmassregeln ausgeführt.

Versuch I. 3,458 Grm. lufttrockener Stärke (entsprechend 2,721 Grm. absolut reiner Stärke) wurden mit 20 Ccm. Salzsäure vom spec. Gewicht 1,125 und 180 Ccm. Wasser 3 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht, darauf zu 250 Ccm. aufgefüllt und mit dieser Lösung die Zuckerbestimmungen ausgeführt. Zu jeder Zuckerbestimmung wurden 3 Versuche angestellt und von diesen dann das arithmetische Mittel genommen.

Da die jetzt folgenden Versuche alle eine stärkere Concentration als 1% besaßen, so wurden zur Reduction nur 20 Ccm. verwandt.

20 Ccm. gaben im Mittel 0,448 Grm. $Cu=0,241$ Grm. Zucker, in 250 Ccm. demnach $0,241 \times 12,5 = 3,0125$ Grm. Zucker.

Hieraus berechnet sich ein Zuckergehalt von 110,712 p. c.

Versuch II. 3,1905 Grm. lufttrockener Stärke (gleich 2,511 Grm. absolut reiner Stärke) sind in derselben Weise wie Versuch I behandelt,

20 Ccm. Lösung gaben 0,4205 Grm. Cu=0,2248 Grm. Zucker, in 250 Ccm. demnach $0,2248 \times 12,5 = 2,81$ Grm. Zucker=111,907 p. c.

Versuch III. 3,547 Grm. lufttrockener Stärke (entsprechend 2,791 Grm. absolut reiner Stärke) sind in derselben Weise wie Versuch I behandelt.

20 Ccm. Lösung gaben 0,4585 Grm. Cu=0,2471 Grm. Zucker, in 250 Ccm. Lösung $0,2471 \times 12,5 = 3,0947$ Grm. Zucker gleich 110,8 p. c.

Versuch IV. 3,311 Grm. lufttrockener Stärke (entsprechend 2,605 Grm. absolut reiner Stärke) sind wie Versuch I behandelt.

20 Ccm. Lösung gaben 0,43 Grm. Cu=0,2304 Grm. Zucker, in 250 Ccm. Lösung $0,2304 \times 12,5 = 2,88$ Grm. Zucker=110,556 p. c.

Versuch V. 3,2755 Grm. lufttrockener Stärke (entsprechend 2,577 Grm. absolut reiner Stärke) sind wie Versuch I behandelt.

20 Ccm. Lösung gaben 0,429 Grm. Cu=0,2298 Grm. Zucker, in 250 Ccm. Lösung $0,2298 \times 12,5 = 2,872$ Grm. Zucker gleich 111,447 p. c.

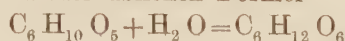
Der besseren Uebersicht halber sei es mir gestattet, in einer Tabelle die eben beschriebenen Versuche nochmals aufzuführen.

Num. des Vers.	Angew. lufttrock. Stärke.	Entspr. reine Stärke.	Reducirt. Kupfer in Mgrm.	Entspr. Traubenz. in Mgrm.	In 250 Ccm. enthalt. Traubenz. in Grm.	Procente Traubenz.
I.	3,458	2,721	448	241	3,0125	110,712
II.	3,1905	2,511	420,5	224,8	2,81	111,907
III.	3,547	2,791	458,5	246,3	3,0787	110,308
IV.	3,311	2,605	430	230,4	2,88	110,556
V.	3,2755	2,577	429	229,8	2,872	111,447

Hieraus berechnet sich ein mittlerer Procentgehalt von 110,986, also fast genau der von der Theorie verlangte Werth. Aus den eben angeführten Versuchen lässt sich mit Leichtigkeit der Gehalt an absolut reiner Stärke berechnen. Beispielsweise will ich hier den Stärkegehalt von Versuch I berechnen.

Da 111,1 Grm. Traubenzucker 100 Grm. absolut reiner Stärke entsprechend sind, so entsprechen die gefundenen 3,0125 Grm. Zucker 2,711 Grm. reiner Stärke.

Aus den eben beschriebenen fünf Versuchen scheint mir zur Genüge hervorzugehen, dass die Verzuckerung der Stärke nach der bisher üblichen Formel



vor sich geht d. h. aus 162 Theilen absolut reiner Stärke entstehen 180 Theile Traubenzucker, oder, was dasselbe ist, aus 100 Theilen absolut reiner Stärke 111,11 Theile Traubenzucker.

B. Durch Verzuckerung mittelst Salzsäure und Bestimmung des Traubenzuckers durch das spec. Gewicht.

In neuester Zeit hat Herr Dr. Salomon¹⁾ theils durch eigene Versuche, theils durch Umrechnung der von Tollens²⁾ gemachten Angaben über das spec. Gewicht von reinen Traubenzuckerlösungen das spec. Gewicht einer 10proc. (10 Grm. zu 100 Ccm. gelöst) Traubenzuckerlösung bei 17,5° zu 1,0381 ermittelt. Diese Zahl habe ich meinen sämtlichen Versuchen, welche ich zur Ermittlung des Traubenzuckergehaltes durch das spec. Gewicht anstellte, zu Grunde gelegt.

Um nun diese Zahl bei der Bestimmung des Traubenzuckergehaltes einer Lösung in Anwendung zu bringen, bestimmt man zunächst in einem 50 oder 100 Ccm. fassenden Kölbchen, welches man auf die Richtigkeit der Marke geprüft hat, bei genau 17,5° (Wasser bei 17,5°=100 gesetzt) das spec. Gewicht. Zieht man nun von dem so gefundenen spec. Gewichte das des Wassers gleich 100 ab, so erhält man nach folgender Proportion: 3,81:10=gef. spec. Gew.—100:x die Anzahl Gramme Traubenzucker, welche in 100 Ccm. der angewandten Lösung enthalten sind. Um nun hieraus die in 100 Grm. Lösung enthaltene Zuckermenge zu berechnen, braucht man nur die nach obigem Ansatz gefundene Zahl durch das spec. Gewicht der Lösung zu dividiren.

Angenommen, wir hätten das spec. Gewicht einer Lösung zu 1,042 gefunden; d. h. das Gewicht von 100 Ccm. Wasser ist um 4,2 Grm. vergrößert. Da nun aber eine Gewichtszunahme von 3,81 Grm. 10 Grm. Traubenzucker entspricht, so erhalten wir die Proportion:

¹⁾ Repert. analyt. Chem. 1881, S. 310.

²⁾ Ber. Berl. chem. Ges. 1876, S. 1537.

$3,81:10 = 4,2:x$; $x = 11,023$ Grm. Traubenzucker in 100 Ccm. oder in 100 Grm. Lösung $1,042:11,023 = 10,636$ Grm. Traubenzucker.

Um jedoch diese Rechnung zu vermeiden, ist von Herrn Dr. Salomon¹⁾ eine Tabelle angefertigt, welche es ermöglicht, aus dem gefundenen spec. Gewicht die in 100 Ccm. der Lösung enthaltene Menge Traubenzucker direkt abzulesen.

Ich gehe jetzt zur Beschreibung der einzelnen Versuche selbst über.

Versuch I. 31,767 Grm. lufttrockener Stärke (entsprechend 25 Grm. absolut reiner Stärke) wurden 3 Stunden lang an Rückflusskühler mit 20 Ccm. Salzsäure vom spec. Gewicht 1,125 und 180 Ccm. Wasser im Kochsalzbade erhitzt. (Das Kochsalzbade wurde deshalb angewandt weil sein Siedepunkt um 7° höher liegt als der des Wassers.) Darauf wurde die Lösung zu 250 Ccm. aufgefüllt, und dann in einem genau 55 Ccm. enthaltenden Kölbchen das spec. Gewicht bestimmt. Dasselbe ergab sich zu 1,05256, zieht man hiervon das einer 2proc. Salzsäure entsprechende spec. Gewicht, gleich 1,01, ab, so erhält man ein spec. Gewicht von 1,04256.

Daraus berechnet sich der Traubenzuckergehalt zu: $3,81:10 = 4,256:x$; $x = 11,18$ Grm. in 100 Ccm. Lösung; in 250 Ccm. sind demnach 27,950 Grm. Zucker, oder aus 25 Grm. reiner Stärke sind 27,95 Grm. Zucker entstanden. In Procenten ausgedrückt 111,8.

Versuch II. Es wurde genau dieselbe Menge Stärke und in derselben Weise wie in Versuch I verzuckert.

Gef. spec. Gew. = $1,05258 - 1,01 = 1,04258$, entspricht 11,176 Grm. Zucker in 100 Ccm. Aus 25 Grm. reiner Stärke sind demnach 27,937 Grm. Zucker entstanden, oder in Procenten 111,76.

Versuch III. Genau in derselben Weise angestellt wie Versuch I.

Gef. spec. Gew. = $1,0524 - 1,01 = 1,0424$, entsprechend 11,128 Grm. Traubenzucker in 100 Ccm. Aus 25 Grm. reiner Stärke sind demnach 27,82 Grm. Traubenzucker entstanden, oder in Procenten 111,28.

Versuch IV. Genau in derselben Weise angestellt wie Versuch I.

Gef. spec. Gew. = $1,0522 - 1,01 = 1,0422$, entsprechend 11,076 Grm. Zucker in 100 Ccm. Aus 25 Grm. Stärke sind demnach 27,69 Grm. Zucker entstanden, oder in Procenten 110,76.

In der nachfolgenden Tabelle sind die eben besprochenen Versuche der besseren Uebersicht wegen zusammengestellt.

¹⁾ Repert. analyt. Chem. 1881, S. 310.

Num. des Vers.	Angew. lufttrockene Stärke.	Absolut reine Stärke.	spec. Gew. minus Salzsäure.	Traubenz. in 100 Ccm. Lös. in Grm.	Procente Traubenz.
I.	31,767	25	1,0426	11,18	111,8
II.	31,767	25	1,04258	11,176	111,76
III.	31,767	25	1,0424	11,128	111,28
IV.	31,767	25	1,0422	11,076	110,76

Aus diesen Versuchen ergibt sich ein mittleres spec. Gewicht von 1,0424 und in 100 Ccm. Lösung ein Zucker-gehalt von 11,14 Grm. (oder auf 100 Theile Stärke 111,4 Theile Traubenzucker) während die Theorie einen Zucker-gehalt von 11,11 Grm. und mithin ein spec. Gewicht von 1,0423 verlangt.

Diese Versuche beweisen ebenfalls, dass die Verzuckerung der Stärke gemäss der Gleichung:



verläuft.

C. Durch Verzuckerung mittelst Salzsäure und Bestimmung des Traubenzuckers durch Polarisation.

Durch in neuerer Zeit angestellte Beobachtungen über das Verhalten des Traubenzuckers gegen polarisirtes Licht haben Tollens, Brown und Heron, Salomon u. A. nachgewiesen, dass dem Traubenzucker eine spec. Drehung von $58,68^\circ$, auf die Uebergangsfarbe (α_j) bezogen, zukommt, d. h. 10 Grm. Traubenzucker zu 100 Ccm., bei $17,5^\circ$ gelöst, vermögen dem Strahle α_j eine Ablenkung von $58,68^\circ$ zu geben.

Meine sämtlichen Bestimmungen wurden mit einem von Schmidt und Haentsch in Berlin stammenden Soleil-Ventzke-Scheiblerschen Apparate ausgeführt, der mit einem Wild'schen Polaristrobometer verglichen war. 100 Theile der Scala des von mir angewandten Apparates entsprechen 38,4 Bogengraden α_j . Der Werth für α_j ist dann bei allen Bestimmungen nach der Formel:

$$\alpha_j = \frac{\alpha \times 0,384 \times 100}{l \times p}$$

ermittelt worden, worin α_j die spec. Drehung, α die am Soleil-Ventzke-Scheibler beobachteten Grade, l die Länge des Beobachtungsrohres in Decimetern, p , das Gewicht der in 100 Ccm. der Lösung enthaltenen Trockensubstanz bedeutet.

Durch zahlreiche Versuche haben Herr Dr. Salomon und ich gefunden, dass 10 Grm. Traubenzucker zu 100 Ccm. gelöst (in Wasser) in unserem Apparate eine Drehung von $30,6^\circ$ verursachten. Diese Zahl haben wir nun zur Aufstellung von zwei Tabellen benutzt, mittelst deren man mit Leichtigkeit aus den gefundenen Graden den entsprechenden Traubenzucker und umgekehrt, aus einer bekannten Menge Traubenzucker die entsprechenden Polarisationsgrade berechnen kann.

Tabelle zur Ermittlung der Gramme wasserfreien Traubenzuckers in 100 Ccm. Lösung aus den gefundenen Graden Soleil-Ventzke-Scheibler.

Abgeles. Grade.	In 100 Ccm. Lös. enth. Traubenzuck. in Grm.	Abgeles. Grade.	In 100 Ccm. Lös. enth. Traubenzuck. in Grm.	Abgeles. Grade.	In 100 Ccm. Lös. enth. Traubenzuck. in Grm.
1	0,3268	5	1,634	9	2,9412
2	0,6536	6	1,9608	10	3,268
3	0,9804	7	2,2876		
4	1,3072	8	2,6144		

Tabelle zur Ermittlung der Bogenrade aus der bekannten Menge wasserfreien Traubenzuckers.

Trbnz. in Grm.	Grade am Soleil Ventzke- Scheibler.	Trbnz. in Grm.	Grade am Soleil-Ventzke- Scheibler.	Trbnz. in Grm.	Grade am Soleil-Ventzke- Scheibler.
1	3,06	5	15,3	9	27,54
2	6,12	6	18,36	10	30,6
3	9,18	7	21,42		
4	12,24	8	24,48		

In Folgendem sind die Resultate, welche ich durch die Polarisation erhalten habe, wiedergegeben.

Versuch I. 31,43 Grm. lufttrockener Stärke (entsprechend 24,736 absolut reiner Stärke) wurden mit 20 Ccm. Salzsäure vom spec. Gew.

1,125 und 180 Ccm. Wasser 3 Stunden am Rückflusskühler gekocht, darauf zu 250 Ccm. aufgefüllt und dann polarisirt.

Beobachtet im 200 Mm. Rohr $33,8^{\circ}$ S.V.S. Nach obiger Tabelle berechneter Zuckergehalt in 100 Ccm. = 11,0458 Grm. In Procenten ausgedrückt = 111,6. Zur Bestimmung der spec. Drehung wurde mittelst des spec. Gewichts der Trockengehalt der Lösung festgestellt und darauf nach der oben angegebenen Formel der Werth für α_j berechnet.

Gef. spec. Gewicht $1,0422 = 11,076$ Grm. Trockensubst. in 100 Ccm. $\alpha_j = 58,591$.

Versuch II. Ist in derselben Weise angestellt, wie Versuch I.

Beobachtete Polarisation im 200 Mm. Rohr = $33,8^{\circ}$ S.V.S. Berechneter Zuckergehalt = 11,0458, in Procenten ausgedrückt 111,6%. Gef. spec. Gewicht $1,0421 = 11,049$ Grm. Trockensubst. in 100 Ccm. $\alpha_j = 58,734$.

Versuch III. In derselben Weise angestellt wie Versuch I.

Beobachtete Polarisation im 200 Mm. Rohr = 34° S.V.S., daraus berechneter Trockengehalt in 100 Ccm. = 11,112 Grm., in Procenten ausgedrückt = 112,3%. Gef. spec. Gewicht $1,0423 = 11,11$ Grm. Trockensubstanz in 100 Ccm. $\alpha_j = 58,757$.

Versuch IV. In derselben Weise angestellt, wie Versuch I.

Beobachtete Polarisation im 200 Mm. Rohr = $33,9^{\circ}$ S.V.S., daraus berechneter Zuckergehalt in 100 Ccm. = 11,0756 Grm., in Procenten ausgedrückt = 111,9%. Gef. spec. Gewicht $1,0422 = 11,076$ Grm. Trockensubstanz in 100 Ccm. $\alpha_j = 58,59$.

In der nachfolgenden Tabelle habe ich die eben beschriebenen Versuche zusammengestellt.

Num. des Vers.	Angew. lufttr. Stärke. in Grm.	Absolut reine Stärke in Grm.	Beob. Polaris. im 200 Mm.-R.	Berechnet. Traubenz. in 100Ccm.	Procente Traubenz.	α_j .
I	31,43	24,736	$33,8^{\circ}$	11,0458	111,6	58,591
II	31,43	24,736	$33,8^{\circ}$	11,0458	111,6	58,734
III	31,43	24,736	34°	11,112	112,3	58,757
IV	31,43	24,736	$33,9^{\circ}$	11,0756	111,9	58,591

Hieraus ergibt sich ein mittlerer Procentgehalt von 111,85% Traubenzucker und in 100 Ccm. Lösung ein Zuckergehalt von 11,0698 Grm. α_j ergibt sich im Mittel zu 58,668 statt 58,63. Auch diese Versuche zeigen zur Genüge, dass aus 100 Theilen Stärke bei der Verzuckerung 111,11 Theile Traubenzucker gebildet werden. Die Umwandlung der Stärke in Traubenzucker also nach der Formel



vor sich geht.

D. Elementaranalyse der Weizenstärke.

Obleich schon eine grosse Reihe Elementaranalysen über die Stärke von den verschiedensten Seiten vorliegen, so weichen diese dennoch ganz erheblich von einander ab, und darf ich es daher nicht unterlassen, auch an dieser Stelle darauf zurückzukommen.

Der grösste Theil der ausgeführten Elementaranalysen bezieht sich auf bei 100° getrocknete Stärke.

Da nun diese Temperatur zum Trocknen derselben, wie schon oben angeführt, nicht ausreicht, so scheint mir hierin der Grund zu liegen, weshalb die Analysen so von einander abweichen.

So fand Prout z. B. in einer Elementaranalyse der Weizenstärke:

lufttrocken:	37,5 % C	6,94 % H	55,56 % O
bei 100° getrock.	42,8 „	6,35 „	50,85 „
„ 140° „	44,0 „	6,2 „	49,8 „
Marcet bei 100° getrock.	43,7 % C	6,7 % H	49,6 % O
Dean „ 100° „	44,0 „	6,53 „	49,43 „ ¹⁾

Sämmtliche Verbrennungen wurden mit gut getrocknetem Sauerstoff ausgeführt, welcher nachher durch trockene und von Kohlensäure befreite Luft verdrängt wurde.

Probe I. 0,4775 Grm. lufttrockener Stärke = 0,38 Grm. absolut reiner.

Gef. CO₂ = 0,621 Grm., H₂O = 0,3065 nach Abzug anhaft. = 0,21 Grm.
Berechnung: 44,21 % C, 5,868 % H, 49,922 % O.

Probe II. 0,488 Grm. luftrock. Stärke = 0,384 Grm. absolut reiner.

Gef. CO₂ = 0,6315 Grm., H₂O = 0,3075 Grm. nach Abzug anhaft. = 0,2085 Grm. Berechnung: 44,79 % C, 6,041 % H, 49,169 % O.

Probe III. 0,5195 Grm. lufttr. = 0,4088 Grm. absolut reiner Stärke.

Gef. CO₂ = 0,6685 Grm., H₂O = 0,327 Grm. nach Abzug anhaft. 0,223 Grm. Berechnung: 44,681 % C, 5,87 % H, 49,449 % O.

Probe IV. 0,554 Grm. luftrock. = 0,436 Grm. absolut reiner Stärke.

Gef. CO₂ = 0,717 Grm., H₂O = 0,353 Grm. nach Abzug anhaft. = 0,2616 Grm. Berechnung: 44,839 % C, 6,651 % H, 48,41 % O.

Probe V. 0,633 Grm. luftrock. = 0,498 Grm. absolut reiner Stärke.

Gef. CO₂ = 0,8175 Grm., H₂O = 0,406 nach Abzug anhaft. = 0,2786 Grm. Berechnung: 44,718 % C, 6,205 % H, 49,077 % O.

¹⁾ Diese Zahlen sind Gmelin-Kraut, org. Chemie 4. Aufl. Bd. 4, Abthlg. I, S. 538 entnommen.

Probe VI. 0,615 Grm. lufttrock. = 0,484 Grm. absolut reiner Stärke.
 Gef. $\text{CO}_2 = 0,786$ Grm., $\text{H}_2\text{O} = 0,374$ Grm. nach Abzug anhaft. =
 0,251 Grm. Berechnung: 44,277 % C, 5,785 % H, 49,938 % O.

Aus diesen sechs Verbrennungen ergibt sich ein Mittel von
 44,573 % C, 6,07 % H und 49,344 % O.

Die Verbindung $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ enthält:

Berechnet. Gefunden. Die Verb. $\text{C}_{36}\text{H}_{62}\text{O}_{31}$ enthält:

44,44 % C 44,573 % C 43,636 % C

6,172 „ H 6,07 „ H 6,262 „ H

49,382 „ O 49,344 „ O 50,102 „ O

Man ersieht hieraus, dass die gefundenen Zahlenwerthe
 mit denen nach der Formel $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ berechneten fast genau
 übereinstimmen.

Aus den bei diesen Untersuchungen erhaltenen Resultaten
 glaube ich nun mit voller Sicherheit die der Weizenstärke
 zukommende chemische Zusammensetzung ableiten zu dürfen
 und somit die Frage: „Ist die Weizenstärke nach der For-
 mel $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ oder ist dieselbe nach der Formel $\text{C}_{36}\text{H}_{62}\text{O}_{31}$
 zusammengesetzt?“ zum endgültigen Abschluss zu bringen.

Nehmen wir an, dass die von Naegeli und Sachsse
 für die Stärke angenommene Formel $\text{C}_{36}\text{H}_{62}\text{O}_{31}$ diejenige sei,
 welche sich den Thatsachen am Besten anschliesse, so müssten
 bei der Ueberführung der Stärke in Traubenzucker aus 100
 Theilen reiner Stärke 109,09 Theile Traubenzucker oder
 aus 990 Theilen reiner Stärke 1080 Theile Traubenzucker
 entstehen, mit anderen Worten, die Umwandlung der Stärke
 in Traubenzucker müsste nach der Gleichung:



verlaufen.

Mit diesen Zahlen stehen nun aber, wie wir gesehen
 haben, die von mir bei der Verzuckerung der Weizenstärke
 gefundenen durchaus nicht im Einklange, sondern zeigen
 vielmehr, dass bei der Verzuckerung der Weizenstärke aus
 100 Theilen reiner Stärke 111,11 Theile Traubenzucker
 oder aus 162 Theilen reiner Stärke 180 Theile Trauben-
 zucker entstehen, und mithin die Umwandlung der Weizen-
 stärke in Traubenzucker nach der Gleichung:



vor sich geht.

Da nun ausserdem, wie schon oben gezeigt, auch die von mir bei der Elementaranalyse erhaltenen Zahlen nicht mit den nach der Formel $C_{36}H_{69}O_{31}$ berechneten übereinstimmen, wohl aber mit denen, welche nach der Formel $C_6H_{10}O_5$ berechnet sind, so scheint es mir demnach keinem Zweifel mehr zu unterliegen, dass die Weizenstärke nach der Formel $C_6H_{10}O_5$ zusammengesetzt ist.

Einwirkung verdünnter Essigsäure auf Stärke.

Beim weiteren Verfolg meiner Untersuchungen über die Stärke und deren Umwandlungsproducte durch chemische Agentien wurde ich dazu geführt, die durch Behandeln der Stärke mit verdünnten organischen Säuren entstehenden Körper zu untersuchen. Bei Durchsicht der Literatur über diesen Punkt fiel es mir auf, dass über die Einwirkung der Essigsäure von mittlerer Concentration auf Stärke nur wenige und zum Theil ganz widersprechende Angaben vorliegen. So erhielt z. B. Béchamp¹⁾ durch 1- bis 2ständiges Erhitzen von Stärkemehl mit Essigsäure (bei 100°) in zugeschmolzenen Röhren eine Flüssigkeit von grossem Rotationsvermögen, die durch Jod blau gefärbt wurde und mit Alkohol einen Niederschlag gab; nach längerem Erhitzen (12 bis 28 Stunden) auf 100° bis 130° hatte die Flüssigkeit an Rotationsvermögen verloren, gab mit Alkohol keine Fällung mehr und hinterliess beim Eindampfen einen nicht gährungsfähigen Rückstand. Mit dieser Angabe stimmen die von Kirchhoff und Biot²⁾ gemachten überein, während nach den Angaben von Persoz³⁾ durch Behandeln der Stärke mit wässriger Essigsäure erst Dextrin und dann Zucker entsteht.

Da nun diese Angaben auch noch zum grössten Theil einer früheren Zeit angehören, so erschien es mir geboten, die Frage: „Welche Umwandlungsproducte entstehen durch Behandeln der Stärke mit mässig concentrirter Essigsäure?“ einer näheren Betrachtung zu unterwerfen.

¹⁾ Journ. pr. Chemie **69**, 548.

²⁾ Compt. rend. **17**, 1064.

³⁾ Gmelin-Kraut, org. Chemie 4. Aufl. Bd. 4 Abthlg. I, S. 545.

Durch eine Reihe von Versuchen, welche mit Essigsäure von verschiedener Stärke ausgeführt wurden, suchte ich zunächst diejenige Concentration zu ermitteln, bei welcher voraussichtlich die besten Resultate zu erwarten waren. Dieselben führten mich auch alsbald zu der Ueberzeugung, dass es für meine Zwecke am Entsprechendsten sei, eine 20proc. Säure zu verwenden, und ist diese Concentration auch bei allen Versuchen innegehalten.

Zur Ausführung sämtlicher Versuche bediente ich mich einer Reisstärke, von welcher 120,71 Grm. lufttrockener Stärke genau 100 Grm. absolut reiner Stärke entsprechend waren. Bei jedem Versuch wurde stets diejenige Menge Stärke angewandt, welche erforderlich war, um eine annähernd 10proc. Lösung zu erhalten.

Versuch I. Zu demselben wurden 25 Grm. absolut reiner Stärke; entsprechend 30,17 Grm. lufttrockener, angewandt. Diese 30,17 Grm. wurden 10 Stunden lang im Kochsalzbade mit einer 20⁰/₁₀ Essigsäure (166,60 Grm. 30⁰/₁₀ Essigsäure zu 250 Ccm.) am Rückflusskühler erhitzt, alsdann zu 250 Ccm. verdünnt und darauf in der schon erwähnten Art und Weise das spec. Gewicht der Lösung ermittelt. Dieses ergab sich nach Abzug des spec. Gewichts einer 20⁰/₁₀ Essigsäure zu 1,0364. Daraus berechnet sich unter Zugrundelegung des Factors 3,62 (das von mir für das Dextrin α ermittelte spec. Gewicht siehe Versuch III) ein Trockengehalt von 10,055 Grm. in 100 Ccm. Lösung.

Die Polarisation dieser Lösung betrug im 200 Mm. Rohr 103,5° S.V.S. Die spec. Drehung der Substanz beträgt demnach $\alpha_j = 197,633^\circ$. (Die spec. Drehung ist nach der Formel $\alpha_j = \frac{\alpha \times 0,384 \times 100}{1 \times p}$ berechnet.)

Die Lösung gab mit Jod eine roth-violette Färbung, mit Alkohol einen weissen Niederschlag und reducirte Fehling'sche Lösung.

Versuch II. Hierbei wurden 25 Grm. absolut reiner, gleich 30,17 Grm. lufttrockener Stärke 8 Stunden lang mit einer 20proc. Essigsäure in der Bombe im Kochsalzbade

erhitzt, alsdann zu 250 Ccm. aufgefüllt und dann das spec. Gewicht, und die Polarisation der Lösung bestimmt.

Gefundenes spec. Gewicht nach Abzug desjenigen der Essigsäure = 1,0372. Daraus berechneter Trockengehalt = 10,276 Grm. in 100 Ccm. Lösung. Beobachtete Drehung = 104° S.V.S.; hieraus berechnet sich eine spec. Drehung von $\alpha_j = 194,317^{\circ}$.

Die Lösung wurde durch Jod ebenfalls roth-violett gefärbt, gab mit Alkohol einen Niederschlag und reducirte Fehling'sche Lösung. —

Diese beiden Versuche hatten nur den Zweck zu ermitteln, wie weit die Umwandlung der Stärke durch Essigsäure vor sich gegangen und was im Wesentlichen für Producte entstanden waren. In dem folgenden Versuche suchte ich nun zunächst den durch Alkohol fällbaren Körper zu erhalten und darauf die Eigenschaften desselben festzustellen.

Darstellung des Dextrins.

Versuch III. Zu diesem Versuche wurden drei Bomben, von denen jede mit 25 Grm. reiner Stärke (30,17 Grm. lufttrockener) und einer 20procent. Essigsäure beschickt war, 7 Stunden unter Druck im Kochsalzbade erhitzt, darauf der Inhalt einer jeden Bombe zu 250 Ccm. verdünnt und abfiltrirt.

Die klare Lösung wurde nun mit absolutem Alkohol versetzt, und so ein schleimiger Körper ausgeschieden, der sich schnell auf dem Boden des Gefäßes absetzte. Um denselben ganz von Essigsäure und sonstigen Verunreinigungen zu befreien, wurde derselbe wiederholt in Wasser gelöst und mit Alkohol ausgefällt. Nachdem diese Operation viermal wiederholt war, wurde der Körper über Schwefelsäure getrocknet und konnte schon nach einigen Tagen zu einem feinen weissen Pulver zerrieben werden. (Aus 25 Grm. Stärke wurden ungefähr 15 - 20 Grm. reines Dextrin erhalten.)

Die genauere Untersuchung dieses Körpers ergab, dass derselbe vollständig identisch ist mit der von Boudonneau¹⁾ als Dextrin α bezeichneten Substanz. Nach den Angaben

¹⁾ Ber. Berl. chem. Gesell. 9, 61 und 69.

dieses Chemikers wird das Dextrin α durch Jod roth gefärbt, durch Alkohol aus seinen Lösungen ausgefällt und besitzt endlich eine spec. Drehung von $\alpha(D)=186^\circ$. Rechnet man die spec. Drehung von αD auf αj nach dem von Brown und Heron¹⁾ angegebenen Verhältnisse

$$\alpha j : \alpha D = 24 : 21,54$$

$$\text{oder } \alpha D : \alpha j = 1 : 1,1124$$

um, so erhält man eine spec. Drehung von $\alpha j = 207,24^\circ$, eine Zahl, welche, wie wir gleich sehen werden, fast genau mit der von mir für den Strahl αj ermittelten übereinstimmt.

Probe I. 4,821 Grm. Substanz sind zu 50 Ccm. gelöst. Das spec. Gewicht dieser Lösung betrug 1,03449; rechnen wir dieses auf 10 Grm. der Substanz, zu 100 Ccm. gelöst, um, so erhalten wir ein spec. Gew. von 1,0358. Die beobachtete Drehung betrug $51,8^\circ$ S.V.S. im 100 Mm. Rohr; es berechnet sich daraus nach der Formel $\alpha j = \frac{\alpha \times 0,384 \times 100}{1 \times p}$ eine spec. Drehung von $206,297^\circ \alpha j$.

Probe II. 4,319 Grm. Substanz sind zu 50 Ccm. gelöst. Das gefundene spec. Gewicht betrug 1,03161; auf 10 Grm. in 100 Ccm. berechnet: 1,0366.

Im 100 Mm.-Rohr wurde eine Drehung von $46,8^\circ$ S.V.S. beobachtet, die daraus berechnete Drehung beträgt $\alpha j = 208,048^\circ$.

Probe III. 4,5465 Grm. Substanz sind zu 50 Ccm. gelöst. Das gefundene spec. Gewicht betrug 1,03291; auf 10 Grm. in 100 Ccm. berechnetes spec. Gewicht = 1,0362.

Beobachtete Drehung im 100 Mm.-Rohr 49° S.V.S. Daraus berechnete Drehung für $\alpha j = 207,104^\circ$.

Aus diesen drei Bestimmungen ergibt sich für 10 Grm. Dextrin, zu 100 Ccm. gelöst, im Mittel ein spec. Gewicht von 1,0362 und eine spec. Drehung von $\alpha j = 207,149^\circ$, welcher Werth von dem, nach den Angaben Bondonneau's, für Dextrin α berechneten $\alpha j = 207,24^\circ$ nur um 0,091 abweicht.

Die bei der Elementaranalyse dieses Körpers erhaltenen Zahlen stimmen ebenfalls mit denen, welche die für das Dextrin angenommene Formel $C_6H_{10}O_5$ verlangt.

Probe I. Angewandt sind 0,222 Grm. Substanz.

Gef. $CO_2 = 0,3615$ Grm., berechneter C = 44,369

„ $H_2O = 0,126$ „ „ H = 6,3063

O = 49,3247

¹⁾ Ann. d. Chem. u. Pharm. 199 S. 179 Anm.

Probe II. Angewandt sind 0,2885 Grm. Substanz.

Gef. $\text{CO}_2 = 0,4705$ Grm., berechneter C = 44,402

„ $\text{H}_2\text{O} = 0,1685$ „ „ H = 6,828

O = 48,77

Probe III. Angewandt sind 0,1847 Grm. Substanz.

Gef. $\text{CO}_2 = 0,301$ Grm., berechneter C = 44,402

„ $\text{H}_2\text{O} = 0,1065$ „ „ H = 6,341

O = 49,257

Aus diesen drei Verbrennungen ergibt sich im Mittel eine proc. Zusammensetzung von 44,391% C, die Formel verlangt 44,44 % C

6,491% H „ „ „ 6,172% H

49,118% O „ „ „ 49,382% O

Dass der Wasserstoffgehalt in Analyse II etwas zu hoch ausgefallen ist, findet seine Erklärung dadurch, dass die Substanz vorher nicht genügend getrocknet war.

Die Auflösung des von mir erhaltenen Körpers wurde durch Jod roth gefärbt. Fehling'sche Lösung wurde durch denselben nicht reducirt.

Da die Eigenschaften des Körpers, welcher mir zur Verfügung stand, vollkommen mit denen übereinstimmen, welche Bondonneau an seinem Dextrin α beobachtet hatte, so unterliegt es wohl keinem Zweifel mehr, dass dieselben vollkommen identisch sind. Da nun sämtliche Lösungen, welche ich durch Einwirkung von Essigsäure auf Stärke erhielt, Fehling'sche Lösung, je nachdem die Einwirkung der Säure von längerer oder kürzerer Zeitdauer gewesen war, mehr oder weniger reducirten, diese Reduction aber von dem gebildeten Dextrin nicht herrührte, so handelte es sich jetzt darum, den Körper zu bestimmen, durch welchen die Reduction herbeigeführt wurde. Ausserdem hatte ich auch an den erhaltenen Lösungen die Beobachtung gemacht, dass mit zunehmendem Reductionsvermögen die Lösungen an Rotationsvermögen verloren.

Es waren dies Erscheinungen, welche mit Bestimmtheit annehmen liessen, dass die Einwirkung der Essigsäure auf Stärkemehl nicht nur auf einer blossen Umwandlung desselben in Dextrin beruhe, sondern eine weitergehende Umwandlung der Stärke zur Folge habe.

In der That habe ich durch Versuche gefunden, dass bei fortgesetzter Einwirkung von Essigsäure auf Stärkemehl

Traubenzucker gebildet wird, und es ist mir, wenn auch mit grossen Schwierigkeiten, gelungen, denselben isolirt darzustellen. Die zunächst folgenden Versuche sind bestimmt, zu beweisen, dass durch Einwirkung von Essigsäure auf Stärke überhaupt Traubenzucker gebildet wird.

Versuch IV. Es wurden 25 Grm. reiner Stärke (30,17 Grm. lufttrockener) angewandt. Diese wurden mit einer 20proc. Essigsäure 4 Stunden im Kochsalzbade erhitzt und alsdann zu 250 Ccm. aufgefüllt.

Das spec. Gewicht dieser Lösung wurde nach Abzug des einer 20procent. Essigsäure entsprechenden zu 1,0304 gefunden. Daraus berechnet sich ein Trockengehalt von 8,398 Grm. pro 100 Ccm. Lösung.

Die beobachtete Drehung betrug $87,2^{\circ}$ S.V.S. Daraus berechnet sich für α_j eine Drehung von $199,361^{\circ}$.

Durch Jod wurde die Lösung violett gefärbt. Zur Bestimmung des gebildeten Traubenzuckers wurden 55 Ccm. der Lösung = 4,618 Grm. Trockensubstanz zu 250 Ccm. gelöst, und nach Allihn's Methode mit alkalischer Kupferlösung behandelt. Reducirt waren 0,365 Grm. Kupfer. 1 Grm. Trockensubstanz entspricht demnach 0,079 Grm. Kupfer. Da nun nach Allihn 1,852 Grm. Kupfer 1 Grm. Dextrose entsprechend sind, so entsprechen diese 0,079 Grm. Kupfer 0,0426 Grm. Traubenzucker. In 10 Grm. des Gemisches sind demnach 0,426 Grm. Traubenzucker und $10 - 0,426 = 9,574$ Grm. Dextrin enthalten.

Da nun 10 Grm. Traubenzucker zu 100 Ccm. gelöst eine Drehung von $\alpha_j = 58,68^{\circ}$ bewirken, so beträgt die Drehung von 0,426 Grm. Traubenzucker $2,505 \alpha_j$.

10 Grm. Dextrin α , zu 100 Ccm. gelöst, besitzen, wie ich eben gezeigt habe, eine spec. Drehung von $207,149^{\circ}$ (α_j).

Es müssten demnach 9,573 Grm. Dextrin eine Drehung von $198,312^{\circ}$ (α_j) hervorrufen. Die gesammte berechnete Drehung von 10 Grm. des Gemisches beträgt demnach $198,312^{\circ} + 2,505^{\circ} = 200,83^{\circ}$ (α_j), statt der gefundenen $199,361^{\circ}$ (α_j).

Versuch V. Es wurden ebenfalls 25 Grm. absolut reiner Stärke (entsprechend 30,17 Grm. lufttrockener) mit

20proc. Essigsäure in der Bombe im Kochsalzbade erhitzt und zwar 6 Stunden lang. Darauf wurde die Flüssigkeit zu 250 Ccm. aufgefüllt.

Das spec. Gewicht der Lösung betrug 1,0315. Daraus berechnet sich ein Trockengehalt von 8,702 Grm. für 100 Ccm. Lösung. Im 200 Mm.-Rohre wurde eine Drehung von $89,3''$ beobachtet. Daraus berechnet sich für α_j eine spec. Drehung von $197,03^\circ$. 55 Ccm. der Lösung, gleich 4,786 Grm. Trockensubstanz, wurden zu 250 Ccm. verdünnt und reducirten diese 0,49 Grm. Kupfer. 1 Grm. Trockensubstanz entspricht demnach 0,102 Grm. Kupfer. Da 1,852 Grm. Kupfer = 1 Grm. Traubenzucker sind, so entsprechen diese 0,102 Grm. Kupfer 0,05508 Grm. Traubenzucker.

In 10 Grm. des Gemisches sind demnach 0,5508 Grm. Traubenzucker und 9,45 Grm. Dextrin enthalten.

10 Grm. Traubenzucker verlangen eine Drehung von $58,68^\circ$. 0,5508 Grm. demnach eine solche von $3,227^\circ$ (α_j). 10 Grm. Dextrin α drehen $207,149^\circ$. 9,45 Grm. demnach $195,755^\circ$.

Die berechnete Gesamtdrehung beträgt $198,982^\circ$ (α_j), statt der gefundenen $197,03^\circ$ (α_j).

Versuch VI. 25 Grm. reiner Stärke (30,17 Grm. lufttrock.) sind mit einer 20proc. Essigsäure 8 Stunden im Kochsalzbade in der Bombe erhitzt, darauf zu 250 Ccm. aufgefüllt.

Das spec. Gewicht der Lösung betrug 1,0337 und berechnet sich daraus ein Trockengehalt von 9,309 Grm. Es wurde im 200 Mm.-Rohr eine Drehung von $95,4^\circ$ S.V.S. beobachtet, und berechnet sich hieraus eine Drehung von $196,764^\circ$ α_j .

55 Ccm. der Lösung gleich 5,119 Grm. Trockensubstanz, sind zu 250 Ccm. gelöst und reducirten diese 0,48 Grm. Kupfer. 1 Grm. Trockensubstanz entspricht demnach 0,093 Grm. Kupfer. Diese 0,093 Grm. Kupfer entsprechen 0,0502 Traubenzucker. In 10 Grm. des Gemisches sind demnach 0,502 Grm. Traubenzucker und 9,498 Grm. Dextrin enthalten.

Die 0,502 Grm. Traubenzucker verlangen eine Drehung von $2,945^\circ$ (α_j).

9,498 Grm. Dextrin verlangen eine Drehung von $196,75^\circ$.

Die berechnete Gesamtdrehung beträgt $199,695^\circ$, statt der gefundenen $196,764^\circ \alpha_j$.

Versuch VII. 25 Grm. absolut reiner Stärke (30,17 lufttrocken.) sind mit 20 procent. Essigsäure 10 Stunden im Kochsalzbade in der Bombe erhitzt, alsdann zu 250 Ccm. aufgefüllt.

Das ermittelte spec. Gewicht betrug 1,0334. Daraus berechnet sich ein Trockengehalt von 9,226 Grm.

Die beobachtete Drehung betrug im 200 Mm.-Rohr 93° S.V.S., die daraus berechnete spec. Drehung $\alpha_j = 193,54^\circ$. 55 Ccm. dieser Lösung = 5,074 Grm. Trockensubstanz wurden zu 250 Ccm. gelöst und reducirten 0,677 Grm. Kupfer. 1 Grm. Trockensubstanz entspricht demnach 0,133 Grm. Kupfer. Diese 0,133 Grm. Kupfer sind aber 0,0718 Grm. Traubenzucker entsprechend. In 10 Grm. des Gemisches sind demnach 0,718 Grm. Traubenzucker und 9,282 Grm. Dextrin enthalten.

Die 0,718 Grm. Traubenzucker verlangen eine Drehung von $4,213^\circ (\alpha_j)$.

Die 9,282 Grm. Dextrin verlangen eine Drehung von $192,275^\circ (\alpha_j)$.

Die berechnete Gesamtdrehung beträgt demnach $196,498^\circ$ statt der gefundenen $193,54^\circ (\alpha_j)$.

Der besseren Uebersicht halber seien die in diesen vier Versuchen erhaltenen Resultate in einer Tabelle zusammengestellt:¹⁾

Num. des Vers.	Zeit der Einw.	Gef. spec. Gewicht.	Berechnet. Trocken- gehalt.	Gefund. spec. Drehg. α_j .	In 10 Grm. enthalt. Traubenz.	Berechnet. Gesamt- Drehung.
IV	4	1,0304	8,398	199,361	0,426	200,83
V	6	1,0315	8,702	197,03	0,55	198,982
VI	8	1,0337	9,309	196,764	0,502	199,695
VII	10	1,0334	9,226	193,54	0,712	196,498

¹⁾ Dass sich zwischen den gefundenen und berechneten spec. Drehungen Differenzen von ungefähr 3° zeigen, führe ich darauf zurück, dass das Gemisch nicht aus reinem Dextrin α und Traubenzucker besteht, sondern dass in demselben noch andere Arten von Dextrin mit einer geringeren spec. Drehung enthalten sind.

Aus diesen vier Versuchen ist ersichtlich, dass das Rotationsvermögen der Substanz mit der Zeit abnimmt und zwar in dem Maasse, als die Bildung des Traubenzuckers fortschreitet.

Der folgende Versuch, welcher mit einer grösseren Menge von Stärke ausgeführt wurde, zeigt die eben gemachte Wahrnehmung noch deutlicher.

Bei der Ausführung dieses Versuches wurden von Zeit zu Zeit Proben genommen, in denselben der Traubenzucker bestimmt, und so das Fortschreiten der Traubenzuckerbildung beobachtet.

Versuch VIII. Hierbei sind 200 Grm. absolut reiner Stärke (241,42 Grm. lufttrockene) mit 20 proc. Essigsäure 14 Stunden am Rückflusskühler im Salzbad gekocht, nach dieser Zeit zu 2 Liter aufgefüllt und von dem ungelösten Rückstande abfiltrirt.

a) Gef. spec. Gewicht = 1,0375, daraus berechneter Trockengehalt gleich 10,35 Grm.

Beobachtete Drehung im 200 Mm.-Rohr = 100,6° S.V.S.
Hieraus berechnete spec. Drehung = 186,458° (α_j).

b) Der übrigbleibende Theil wurde gewogen und nochmals 6 Stunden am Rückflusskühler erhitzt, alsdann wieder zu dem ursprünglichen Gewichte aufgefüllt, und dann die Bestimmung des spec. Gewichts und der Polarisation ausgeführt.

Gef. spec. Gewicht = 1,0372, daraus berechneter Trockengehalt = 10,276 Grm.

Beobachtete Polarisation im 200 Mm.-Rohr = 96,5° S.V.S.,
berechnete spec. Drehung α_j = 180,383°.

c) Die Lösung wurde ganz wie bei b. behandelt und weitere 8 Stunden gekocht.

Gef. spec. Gewicht = 1,0376, berechneter Trockengehalt = 10,387 Grm.

Beobachtete Drehung im 200 Mm.-Rohr = 96,5° S.V.S.,
berechnete spec. Drehung α_j = 178,2805°.

d) Lösung wie bei b und c behandelt und nochmals 9 Stunden gekocht.

Gef. spec. Gewicht = 1,0372, berechneter Trockengehalt gleich 10,276 Grm.

Beobachtete Drehung im 200 Mm.-Rohr = 94° S.V.S., berechnete spec. Drehung = $175,632^{\circ}$ α_j .

e) Lösung wie b behandelt und nochmals 9 Stunden gekocht.

Gef. spec. Gewicht = 1,0375, berechneter Trockengehalt gleich 10,359 Grm.

Beobachtete Drehung im 200 Mm.-Rohr = 94° S.V.S., berechnete spec. Drehung = $174,225^{\circ}$ α_j .

f) Der Rest der Lösung wurde nochmals 9 Stunden gekocht.

Gef. spec. Gewicht = 1,0375, berechneter Trockengehalt gleich 10,359 Grm.

Beobachtete Drehung im 200 Mm.-Rohr = $90,8^{\circ}$ S.V.S., berechnete spec. Drehung. = $168,294^{\circ}$ α_j .

Berechnung des gebildeten Traubenzuckers und Dextrins.

Bei Berechnung der Gesamtdrehung ist das von Bondonneau als Dextrin β bezeichnete Dextrin mit einer spec. Drehung von $\alpha_j = 196,099^{\circ}$ angewandt, weil die auf Dextrin α mit der spec. Drehung $\alpha_j = 207,140^{\circ}$ berechneten Zahlen zu hoch ausfallen, während die auf Dextrin β berechneten mit den gefundenen annähernd übereinstimmen.

Ich führe hier nur die Resultate von a und f an:

a) 50 Ccm. der Lösung = 5,179 Grm. Trockensubstanz sind zu 250 Ccm. verdünnt und reducirten diese 0,375 Grm. Cu. 1 Grm. Trockensubstanz entspricht demnach 0,072 Grm. Cu. Diese 0,072 Grm. Cu sind gleich 0,0388 Grm. Traubenzucker. In 10 Grm. des Gemisches sind demnach 0,388 Grm. Traubenzucker und 9,612 Grm. Dextrin enthalten.

10 Grm. Traubenzucker bewirken eine Drehung von $58,68^{\circ}$ α_j , die 0,388 Grm. demnach eine solche von $2,276^{\circ}$. 10 Grm. Dextrin β drehen $196,099^{\circ}$ α_j . 9,612 Grm. demnach $188,49^{\circ}$ α_j .

Die berechnete Gesamtdrehung beträgt demnach $190,766^{\circ}$ α_j , statt der gefundenen $186,458^{\circ}$ α_j . Die auf Dextrin α berechnete Gesamtdrehung beträgt $201,409^{\circ}$ α_j , statt der gefundenen $186,452^{\circ}$ α_j .

f) 50 Ccm. der Lösung, entsprechend 5,179 Grm. Trockensubstanz, sind zu 250 Ccm. aufgefüllt und reducirten diese 1,73 Grm. Cu.

1 Grm. Trockensubstanz entspricht demnach 0,334 Grm. Cu., diese 0,334 Grm. Cu. sind aber 0,1803 Grm. Traubenzucker entsprechend.

In 10 Grm. des Gemisches sind demnach 1,803 Grm. Traubenzucker und 8,197 Grm. Dextrin enthalten. 10 Grm. Traubenzucker verlangen eine Drehung von $58,68^{\circ} \alpha j$, 1,803 Grm. demnach eine solche von $10,569^{\circ} \alpha j$. 10 Grm. Dextrin β verlangen eine Drehung von $196,099^{\circ} \alpha j$, 8,197 Grm. demnach eine solche von $160,742^{\circ} \alpha j$.

Die berechnete Gesamtdrehung beträgt $171,311^{\circ} \alpha j$, statt der gefundenen $168,294^{\circ} \alpha j$. Die auf Dextrin α berechnete Gesamtdrehung beträgt $180,256^{\circ}$, statt der gefundenen $168,294^{\circ} \alpha j$.

Der besseren Uebersicht wegen habe ich in der nachfolgenden Tabelle die verschiedenen bei Versuch VIII erhaltenen Zahlen zusammengestellt:

Num. der Probe.	Zeit der Kochg.	Gefund. spec. Gewicht.	Berechn. Trockeng.	Gefund. spec. Drehung	Berechn. Gesamtdrehung.	In 10 Grm. enthalt. Traubenz.
a	14 St.	1,0375	10,359	186,458	190,766	0,388
b	20 „	1,0372	10,276	180,303		
c	28 „	1,0376	10,387	178,280		
d	37 „	1,0372	10,276	175,632		
e	46 „	1,0375	10,359	174,225		
f	55 „	1,0375	10,359	168,294	171,311	1,803

Wir ersehen aus diesen Zahlen ganz deutlich, dass mit abnehmendem Rotationsvermögen der Lösung der Gehalt derselben an Traubenzucker zunimmt.

Versuch IX. Dieser Versuch war bestimmt, den gebildeten Traubenzucker zu isoliren, und gebe ich daher lediglich nur die Operationen an, welche zu diesem Zwecke dienten und mit deren Hülfe es mir gelungen ist, den Traubenzucker möglichst rein darzustellen. 250 Grm. lufttrockener Stärke wurden mit soviel 20procent. Essigsäure behandelt als erforderlich war, um am Schlusse der Reaction eine 10procent. Lösung zu erhalten. Dieses Gemisch von Stärke und Essigsäure ist so lange am Rückflusskühler erhitzt, bis mit Jod keine Färbung und mit Alkohol keine Fällung mehr auftrat (hierzu waren 144 Stunden erforderlich), bis also anzunehmen war, dass die grösste Menge des zu Anfang gebildeten Dextrins in Traubenzucker umgewandelt war. Darauf wurde die Lösung von dem unlöslichen Rück-

stande abfiltrirt, abgedampft und so oft mit Wasser aufgenommen und wieder abgedampft, bis sämtliche Essigsäure verjagt war. Die stark gefärbte Lösung wurde nun mit gereinigter Knochenkohle behandelt und darauf bis zur schwachen Syrupconsistenz eingedampft.

Das spec. Gewicht dieser Lösung wurde zu 1,1327 bestimmt und berechnet sich hieraus ein Trockengehalt von 34,829 Grm. (als Factor diente 3,81), welcher mit der directen Trockengehaltsbestimmung genau übereinstimmt.

Die Polarisation wurde im 100 Mm.-Rohr zu 75,75° S.V.S. gefunden, und berechnet sich hieraus eine spec. Drehung von $\alpha_j = 83,516^\circ$.

Zur Bestimmung des gebildeten Traubenzuckers wurden 50 Ccm. der Lösung = 17,414 Trockensubstanz zu 500 Ccm. verdünnt und von dieser Verdünnung wieder 100 Ccm. = 3,482 Grm. zu 250 Ccm. verdünnt und reducirten diese 5,212 Grm. Cu. — 1 Grm. Trockensubstanz entspricht demnach 1,496 Grm. Cu. In 10 Grm. des Gemisches sind demnach 8,077 Grm. Traubenzucker und 1,923 Grm. Dextrin enthalten. 10 Grm. Traubenzucker verlangen eine Drehung von 58,68° α_j , 8,077 Grm. demnach eine solche von 47,395° α_j . 10 Grm. Dextrin β drehen 196,099° α_j , 1,923 Grm. demnach 37,709° α_j .

Die berechnete Gesamtdrehung beträgt demnach 85,104° α_j , statt der gefundenen 83,516° α_j . Auf Dextrin α berechnet beträgt die Gesamtdrehung 87,298° α_j .

Die Substanz wurde nun mit Sand im Luftbade bei einer 90° nicht übersteigenden Temperatur zur Trockene gedampft und dann mit Methylalkohol aufgenommen, um den Traubenzucker auszuziehen. Da jedoch von demselben alles aufgelöst wurde, so blieb nichts weiter übrig, als die Lösung zur starken Syrupconsistenz einzudampfen und sich selbst zu überlassen.

Nach Verlauf von etwa 2 Monaten fing die Lösung an, an den Seiten des Gefäßes auszukrystallisiren. Die Krystallisation wurde durch Mischen des Syrups mit den Krystallen wesentlich beschleunigt, so dass nach einigen Tagen die ganze Masse fest geworden war. Der Traubenzucker

konnte jedoch in Folge des anhaftenden Dextrins nicht rein erhalten werden.

Dieses Gemisch wurde daher mit kochendem, absolutem Alkohol behandelt, durch welchen der Traubenzucker gelöst wurde, während das Dextrin ungelöst zurückblieb. Die Lösung wurde nun zur Syrupconsistenz eingedampft, und schied sich aus derselben der Traubenzucker in wohl ausgebildeten Krystallen ab.

Ein Theil der Krystalle mit dem Syrup wurde in Wasser gelöst und mit dieser Lösung das spec. Gewicht und die Polarisation bestimmt.

Gef. spec. Gew. = 1,04031, daraus berechneter Trockengehalt = 10,58 Grm.

Beobachtete Drehung im 100 Mm.-Rohr = $16,1^{\circ}$ S.V.S. Daraus berechnet sich für 10 Grm. in 100 Ccm. gelöst eine spec. Drehung von $\alpha_j = 58,435^{\circ}$, statt der von 10 Grm. Traubenzucker, in 100 Ccm. gelöst, verlangten $58,68 \alpha_j$.

Es unterliegt demnach keinem Zweifel mehr, dass durch Einwirkung von verdünnter Essigsäure auf Stärkemehl Traubenzucker gebildet wird.

Zum Schluss seien die bei diesen Versuchen gemachten Beobachtungen hier übersichtlich zusammengestellt.

Behandelt man Stärke mit Essigsäure von mittlerer Concentration und zwar zunächst vier Stunden lang unter Druck, so erhält man eine Lösung, welche mit Jod eine rothe Färbung und mit Alkohol einen weissen Niederschlag giebt; dieselbe reducirt Fehling'sche Lösung nur in sehr geringem Masse, besitzt aber ein ziemlich starkes Rotationsvermögen. Scheidet man nun den durch Alkohol fällbaren Körper ab, reinigt denselben auf die a. a. O. angegebene Weise und unterwirft denselben darauf einer genaueren Untersuchung, so findet man, dass derselbe ein Dextrin ist und zwar die von Bondonneau mit Dextrin α bezeichnete Modification.

Nach meinen Beobachtungen besitzt das Dextrin α eine spec. Drehung von $207,149^{\circ} \alpha_j$ und ein spec. Gewicht von 1,0362 (10 Grm. zu 100 Ccm. gelöst), reducirt aber Feh-

ling'sche Lösung nicht und giebt mit Jod eine rothe Färbung.

Durch vierstündige Einwirkung der Essigsäure auf Stärkemehl wird dasselbe demnach fast ausschliesslich in Dextrin α verwandelt, welchem, wie schon oben gezeigt, Spuren von Traubenzucker beigemengt sind.

Wird nun die Einwirkung der Essigsäure fortgesetzt und durch von Zeit zu Zeit genommene Proben der weitere Verlauf der Reaktion beobachtet, so zeigt sich, dass das Rotationsvermögen der Lösung im Abnehmen, das Reductionsvermögen dagegen im steten Zunehmen begriffen ist. Diese beiden Erscheinungen stehen im innigsten Zusammenhange mit der immer mehr und mehr fortschreitenden Umwandlung des Dextrin α in Traubenzucker. Aus diesen Untersuchungen ergiebt sich somit, dass durch Behandeln der Stärke mit Essigsäure zunächst Dextrin und darauf Traubenzucker gebildet wird.

Es sei mir noch gestattet, meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Geheimen Hofrath, Prof. Dr. Knapp und Herrn Dr. Salomon, für die freundliche Unterstützung, welche mir dieselben im Verlauf dieser Arbeit in so reichem Masse zu Theil werden liessen, auch an dieser Stelle meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

Braunschweig, chem.-techn. Laboratorium d. Herzogl. technischen Hochschule. •
